

**(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG**

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
16. August 2001 (16.08.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/58809 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C01F 11/00**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/00453

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. Januar 2001 (17.01.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 05 685.7 9. Februar 2000 (09.02.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): SACHTLEBEN CHEMIE GMBH [DE/DE]; Dr. Rudolf-Sachtleben-Strasse 4, 47198 Duisburg (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): AMIRZADEH-ASL, Djamschid [IR/DE]; Tervoortstrasse 8, 47445 Moers (DE). SCHWARZ, Karl-Heinz [DE/DE]; Veltgensweg 2, 47495 Rheinberg (DE).

(74) Anwälte: UPPENA, Franz usw.; Dynamit Nobel Aktiengesellschaft, Patente, Marken & Lizenzen, 53839 Troisdorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 01/58809 A2

(54) Title: BARIUM SULPHATE, METHOD FOR PRODUCING SAME AND THE USE THEREOF

(54) Bezeichnung: BARIUMSULFAT, VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG UND DESSEN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to barium sulphate particles having a mean particle size d_{50} of 0.1 to 10 μm . Said particles are produced by means of precipitation and can be better dispersed when said particles are coated with at least one organic additive.

(57) Zusammenfassung: Bariumsulfatteilchen mit einer mittleren Teilchengröße d_{50} von 0,1 bis 10 μm , die durch Fällen erzeugt sind, lassen sich besser dispergieren, wenn sie mit wenigstens einem organischen Additiv belegt sind.

Bariumsulfat, Verfahren zu dessen Herstellung und dessen Verwendung

Die Erfindung betrifft Bariumsulfat mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 0,1 bis 10 μm , ausgefällt durch Vermischung von barium- oder sulfathaltiger Lösung, ein Verfahren zu dessen Herstellung und dessen Verwendung.

- 5 Solches Bariumsulfat wird insbesondere für die Herstellung von Fotopapieren, Lacken und Kunststoffen sowie in der medizinischen Diagnostik und in medizinischen Kunststoffen eingesetzt. Für den medizinischen Anwendungsbereich sind neben den hohen Reinheitsanforderungen auch gesetzlich verankerte Anforderungen für Pharmaproducte einzuhalten. Das Bariumsulfat ist ein hochwertiger, reinweißer, 10 inerter, säure- und alkalifester Füllstoff, der absolut witterbeständig ist.

Das feinstteilige Bariumsulfat verleiht Fotopapieren Farbstabilität und Glanz. Bei der Verwendung in Lacken verursacht das feinstteilige Bariumsulfat eine flockenstabilisierende Wirkung auf organische und anorganische Pigmente, so dass Entmischungerscheinungen weitgehend verhindert, Farbtiefe und Farbreinheit 15 erhöht und Glanz und Glanzschleier verbessert werden. Darüber hinaus werden durch die nukleierende Wirkung des Bariumsulfatpulvers die mechanischen Eigenschaften der Kunststoffe verbessert.

In verstreckten Folien aus thermoplastischen Kunststoffen, insbesondere Polymeren mit darin eingearbeitetem feinstteiligem Bariumsulfat, wirkt dieses als Weißpigment 20 durch Lichtstreuung an den Grenzflächen der Bariumsulfatteilchen zu Luft, so dass die Folien eine opake Einfärbung und einen hohen Glanz besitzen. Als thermoplastischer Kunststoff kommt insbesondere Polyester in Betracht, in den im allgemeinen bei der Polykondensation Bariumsulfat enthaltende Glycol-Suspension eingearbeitet wird. Dabei ist eine ausreichende Dispergierung der 25 Bariumsulfatteilchen im Polyester eine wesentliche Voraussetzung für Opazität und hohen Glanz der verstreckten Filme. Im Falle nicht ausreichender Dispergierung der Bariumsulfatteilchen im Polymeren bilden sich nach dem Verstrecken Stippen, das

sind Agglomerate von Bariumsulfatteilchen, die die Beschaffenheit der Folienoberfläche erheblich beeinträchtigen können.

Die DE-A-26 47 713 beschreibt einen opaken einfachen thermoplastischen Filmträger aus einem molekular orientierten Film eines synthetischen, linearen 5 Polyesters, in den 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polyesters, Bariumsulfatteilchen mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 0,5 bis 10 µm dispergiert sind, mit der Maßgabe, dass die tatsächliche Teilchengröße von 99,9 % der Teilchen 50 µm nicht überschreitet und wenigstens eine lichtempfindliche Abbildungsschicht auf wenigstens einer Filmträgeroberfläche angeordnet ist.

10 Diese Filmträger sind für Feuchtigkeit hoch undurchlässig und daher für die Verwendung als Träger für fotografische Abzüge und Kopien geeignet, für die ein erheblicher Anteil des Waschvorgangs, welcher normalerweise für die Behandlung von Abzügen und Kopien auf Papierträgern angewandt werden muss, vermieden werden kann.

15 Aus der DE-C-44 31 735 ist bekannt, Bariumsulfatteilchen mit Phosphorpentoxid, Aluminiumoxid und Siliciumoxid zu beschichten, um eine hervorragende Haftung zwischen den als Füllstoff dienenden Bariumsulfatteilchen und dem Polymeren zu erzielen, so dass die Lichtstreuung unterbleibt.

In der DE-A-22 46 818 ist ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von 20 kristallinem Bariumsulfatpulver mit einer mittleren Teilchengröße $d_{50} > 2\mu\text{m}$ bis $20\mu\text{m}$ durch Fällung von Bariumsulfat aus Bariumchloridlösung mit Schwefelsäure vorgesehen, wobei die Bariumsulfatteilchen mit der angestrebten Teilchengröße in dem Austrag des Fällgefäßes sedimentieren und die kleineren Bariumsulfatteilchen in der oberen Zone des Fällgefäßes verbleiben.

Gegenstand der DE-A-36 35 050 ist ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Bariumsulfat mit definiertem Kornspektrum, wobei in einer ersten Stufe durch Reaktion von Bariumionen mit Sulfationen Bariumsulfat ausfällt, die Bariumsulfat enthaltende Suspension abgezogen und in eine ein- oder mehrstufige Nassmahlstufe 5 überführt wird, in der die Aufmahlung auf das gewünschte Kornspektrum erfolgt. Anschließend werden Bariumsulfat und Mutterlauge getrennt.

Das nach den bekannten Verfahren chemisch gefällte Bariumsulfatpulver neigt in nachteiliger Weise zur Bildung von Agglomeraten, die eine homogene Dispergierung der Bariumsulfatteilchen als Weißpigment und/oder Füllstoff in thermoplastischen 10 Kunststoffen verhindern.

Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Bariumsulfat mit einer mittleren Teilchengröße d_{50} von 0,1 bis 10 μm , ausgefällt durch Vermischung von barium- und sulfathaltiger Lösung bereitzustellen, das keine Neigung zur Bildung von Agglomeraten aufweist und demzufolge bezüglich Dispergierbarkeit und 15 Stippenfreiheit ausgezeichnete Eigenschaften aufweist und eine optimale Folienoberfläche bewirkt.

Die Lösung dieser Aufgabe erfolgt dadurch, dass das Bariumsulfat mit wenigstens einem organischen Additiv belegt ist, wobei das organische Additiv ausgewählt wird aus einem oder mehreren der Stoffe, bzw. Stoffgruppen: Carbonsäuren, Seifen, 20 Metallseifen, Alkohole, mehrwertige Alkohole, wie Pentaerythrit, Neopentylglycol und Trimethylpropanol, Polyalkohole, wie Polypropylenglycol und Polyethylenglycol, organische Ester, wie Neopentyl-Glycol-Dibenzoat, Silane, Siloxane, Siliconöle, organische Sulfone mit der Formel RSO_2R , organische Ketone ($\text{R}-(\text{C}=\text{O})-\text{R}$), organische Nitrile (RCN), organische Sulfoxide (R_2SO_2), organische Amide 25 ($\text{R}-(\text{C}=\text{O})-\text{NR}'\text{R}$ oder $\text{R}-(\text{S}=\text{O})-\text{ONR}'\text{R}$).

Der Anteil an organischem Additiv ist in den Ansprüchen 2 und 3 wiedergegeben.

Die organischen Additive können sowohl in flüssiger als auch in fester Form verwendet werden.

Die Bariumsulfatteilchen lassen sich nach einem in den Ansprüchen 4 bis 6 beschriebenen Verfahren mit organischem Additiv belegen. Weitere Ausgestaltungen 5 dieser Verfahren ergeben sich aus den Ansprüchen 7 bis 9.

Um eine optimale Verteilung von flüssigen organischen Additiven auf der Oberfläche der Bariumsulfatteilchen zu erzielen, wird die organische Additiv enthaltende Lösung bei laufendem Mischer auf die Bariumsulfatteilchen aufgesprüht, oder die Lösung wird einer BaSO_4 -Suspension zugegeben und die Mischung wird mittels eines 10 Dispergierapparates homogenisiert.

Beim Einsatz von festen organischen Additiven wird zunächst eine wässrige oder organische Lösung bzw. Suspension hergestellt und dann auf die Bariumsulfatteilchen aufgesprüht. Auf diese Weise wird eine sehr homogene Verteilung der organischen Substanzen auf den Oberflächen der Bariumsulfatteilchen 15 erreicht.

Von besonderem Vorteil ist, dass sich mittels der erfindungsgemäß nachbehandelten Bariumsulfatteilchen Masterbatches (Pigment- und Füllstoffkonzentrate) und Compounds (Mischungen) von thermoplastischen Kunststoffen herstellen lassen, in denen die Bariumsulfatteilchen so ausgezeichnet dispergiert sind, dass daraus 20 hochwertige Produkte ohne besonderen zusätzlichen Aufwand herstellbar sind. Die hervorragende Dispergierbarkeit der erfindungsgemäß nachbehandelten Bariumsulfatteilchen in Kunststoffen wird dadurch deutlich, dass bei diesen Bariumsulfat enthaltenden Kunststoffen keine Stippen auftreten, und sich bei einem Druckfiltertest der Filter nicht zusetzt.

Die erfindungsgemäßen Bariumsulfatteilchen sind insbesondere für die Dispergierung in Kunststoffmassen, wie Thermoplasten, Duroplasten und Elastomeren geeignet. Verwendung finden die so behandelten Kunststoffe bei der Herstellung von Fasern, Beschichtungsstoffen, Klebstoffen, Folien, Filmträgern und dergleichen.

5 Der Gegenstand der Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert:

Zuerst wurde eine BaSO_4 -Suspension hergestellt. Dazu wurden eine wässrige Lösung von Na_2SO_4 und eine wässrige Lösung von BaCl_2 in einem Molverhältnis von 1 : 0,98 gleichzeitig in eine Fällapparatur gefördert. Die Fällbedingungen wurden gemäß dem Stand der Technik so eingestellt, dass das gefällte BaSO_4 der wässrigen Lösung eine mittlere Teilchengröße von $d_{50} = 0,52 \mu\text{m}$ besaß. Das gefällte BaSO_4 wurde dann filtriert und mit vollentsalztem Wasser mehrmals gewaschen. Der erhaltene Filterkuchen wurde in Wasser dispergiert. Die Bariumsulfat-Suspension hatte einen Feststoffgehalt von ca. 250 g/l und wurde wie folgt weiter verarbeitet:

Vergleichsbeispiel A

15 Ein Teil der Suspension wurde in einem Sprühtrockner getrocknet. Das erhaltene BaSO_4 -Pulver hatte einen d_{50} von 0,52 μm und gilt als Vergleichsprobe (Probe A).

Beispiel 1

Ein Teil der Suspension wurde mit 1 Gew.-% (bezogen auf BaSO_4) Neopentylglycol versetzt und anschließend, wie im Vergleichsbeispiel A beschrieben, getrocknet. Das 20 erhaltene weiße BaSO_4 -Pulver hatte einen d_{50} von 0,51 μm (Probe 1) und einen Kohlenstoffgehalt von 0,1 Gew.-%.

Beispiel 2

Ein Teil der Suspension wurde mit 1 Gew.-% (bezogen auf BaSO₄) 2,2-Dihydroxymethylbutanol-1 versetzt und anschließend, wie im Vergleichsbeispiel A beschrieben, getrocknet. Das Bariumsulfatpulver hatte einen d₅₀ von 0,51 µm (Probe 5 2) und einen Kohlenstoffgehalt von 0,17 Gew.-%.

Beispiel 3

Ein Teil der Suspension wurde mit 1 Gew.-% (bezogen auf BaSO₄) Polyethylenglycol 2000 versetzt und anschließend, wie im Vergleichsbeispiel A beschrieben, getrocknet. Das Bariumsulfatpulver hatte einen d₅₀ von 0,50 µm (Probe 10 3) und einen Kohlenstoffgehalt von 0,48 Gew.-%.

Beispiel 4

Ein Teil der Suspension wurde mit 5 Gew.-% (bezogen auf BaSO₄) Polyethylenglycol 2000 versetzt und anschließend, wie im Vergleichsbeispiel A beschrieben, getrocknet. Das Bariumsulfatpulver hatte einen d₅₀ von 4,9 µm (Probe 15 4) und einen Kohlenstoffgehalt von 2,5 Gew.-%.

Beispiel 5: Herstellung von Polyestermasterbatchen und deren Eigenschaften

In einem Doppelschneckenextruder wurden die Proben A und 1 bis 4 mit PETP (Polyethylenterephthalat) bei einer Temperatur von ca. 270 °C im Massenverhältnis von 30 : 70 (BaSO₄ : PETP) extrudiert. Dabei wurde je ein 30 %-iger Masterbatch 20 hergestellt.

Diese Masterbatches wurden einem Druckfiltertest unterzogen. Bei der Filtration der Polymerschmelzen über ein Siebpaket (bestehend aus Düse, Dichtung, Lochplatte, 14 µm-Sieb mit Stützsieb) bewirken evtl. vorhandene Pigmentagglomerate und/oder Verunreinigungen einen Druckaufbau vor dem Filter. Dieser Druckanstieg ist ein Maß

5 für die Qualität der Polymerschmelze. Je niedriger der Druckanstieg ist, desto besser ist das Pigment im Polymer dispergiert.

Die Ergebnisse der Druckfiltertests sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1

Probe	A	1	2	3	4
Druckfilterwert (bar x cm ³ /g), auf ein 14 µm Sieb nach 60 min	15,47	1,74	2,53	5,89	0,27

10 Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, zeigt ein organisch unbehandeltes BaSO₄ (Vergleichsprobe A) einen sehr hohen Druckfilterwert. Der Vergleich zwischen unbehandeltem und erfindungsgemäß behandeltem BaSO₄ (Proben 1 bis 4) zeigt, dass das behandelte BaSO₄ signifikant besser dispergierbar ist und somit wenig Material (Agglomerate) enthält, welches in Filtern hängen bleibt und zu einer

15 Filterblockade führen würde.

Beispiel 6: Herstellung von 18 %-igen Polyethylenterephthalat-Folien (PETP-Folien).

Die je 30 %-ige Masterbatch-Vergleichsprobe A und die erfindungsgemäße Masterbatch-Probe 1 (mit Neopentylglycol) wurden auf einen Feststoffgehalt von 5 18 % verdünnt und direkt zu Folien extrudiert.

Die auf Basis von unbehandeltem BaSO₄ (Probe A) hergestellte PETP-Folie enthielt deutlich sichtbar nichtdispergierbare Teilchen, die als Agglomerate vorlagen (sogenannte Stippen). Demgegenüber wies die auf Basis von behandeltem BaSO₄ (Probe 1) hergestellte PETP-Folie kaum derartige Stippen auf, was auf die erheblich 10 bessere Dispergierbarkeit des erfindungsgemäß behandelten BaSO₄ zurückzuführen ist.

Patentansprüche

1. Bariumsulfat mit einer mittleren Teilchengröße d_{50} von 0,1 bis 10 μm , ausgefällt durch Vermischung von barium- und sulfathaltiger Lösung, dadurch gekennzeichnet, dass die Bariumsulfatteilchen mit wenigstens einem organischen Additiv belegt sind, wobei das organische Additiv ausgewählt wird aus einem oder mehreren der Stoffe, bzw. Stoffgruppen: Carbonsäuren, Seifen, Metallseifen, Alkohole, mehrwertige Alkohole, wie Pentaerythrit, Neopentylglycol und Trimethylpropanol, Polyalkohole, wie Polypropylenglycol und Polyethylenglycol, organische Ester, wie Neopentyl-Glycol-Dibenoat, Silane, Siloxane, Siliconöle, organische Sulfone mit der Formel RSO_2R , organische Ketone ($\text{R}-(\text{C}=\text{O})-\text{R}$), organische Nitrile (RCN), organische Sulfoxide (R_2SO_2), organische Amide ($\text{R}-(\text{C}=\text{O})-\text{NR}'\text{R}$ oder $\text{R}-(\text{S}=\text{O})-\text{ONR}'\text{R}$).
2. Bariumsulfat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an organischem Additiv, bezogen auf den Anteil an Bariumsulfat 0,1 bis 30 Gew.-% beträgt.
3. Bariumsulfat nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an organischem Additiv, bezogen auf den Anteil an Bariumsulfat 0,1 bis 10 Gew.-%, beträgt.
4. Verfahren zur Herstellung von Bariumsulfat mit einer mittleren Teilchengröße d_{50} von 0,1 bis 10 μm , ausgefällt durch Vermischung von barium- und sulfathaltiger Lösung, dadurch gekennzeichnet, dass der abgetrennte Filterkuchen zu Paste verarbeitet, die Paste mit organischem Additiv homogen vermischt und dann getrocknet wird, wobei das organische Additiv ausgewählt wird aus einem oder mehreren der Stoffe, bzw. Stoffgruppen: Carbonsäuren, Seifen, Metallseifen, Alkohole, mehrwertige Alkohole, wie Pentaerythrit, Neopentylglycol und Trimethylpropanol, Polyalkohole, wie Polypropylenglycol und Polyethylenglycol, organische Ester, wie Neopentyl-Glycol-Dibenoat,

Silane, Siloxane, Siliconöle, organische Sulfone mit der Formel RSO_2R , organische Ketone ($R-(C=O)-R$), organische Nitrile (RCN), organische Sulfoxide (R_2SO_2), organische Amide ($R-(C=O)-NR'R$ oder $R-(S=O)-ONR'R$).

5 5. Verfahren zur Herstellung von Bariumsulfat mit einer mittleren Teilchengröße d_{50} von 0,1 bis 10 μm , ausgefällt durch Vermischung von barium- und sulfathaltiger Lösung, dadurch gekennzeichnet, dass der abgetrennte Filterkuchen in Wasser suspendiert, die Suspension mit organischem Additiv vermischt und dann getrocknet wird, wobei das organische Additiv ausgewählt wird aus einem oder mehreren der Stoffe, bzw. Stoffgruppen: Carbonsäuren, Seifen, Metallseifen, Alkohole, mehrwertige Alkohole, wie Pentaerythrit, Neopentylglycol und Trimethylpropanol, Polyalkohole, wie Polypropylenglycol und Polyethylenglycol, organische Ester, wie Neopentyl-Glycol-Dibenoat, Silane, Siloxane, Siliconöle, organische Sulfone mit der Formel RSO_2R , organische Ketone ($R-(C=O)-R$), organische Nitrile (RCN), organische Sulfoxide (R_2SO_2), organische Amide ($R-(C=O)-NR'R$ oder $R-(S=O)-ONR'R$).

10 15 6. Verfahren zur Herstellung von Bariumsulfat mit einer mittleren Teilchengröße d_{50} von 0,1 bis 10 μm , ausgefällt durch Vermischung von barium- und sulfathaltiger Lösung, dadurch gekennzeichnet, dass der abgetrennte Filterkuchen getrocknet und dann mit organischem Additiv homogen vermischt wird, wobei das organische Additiv ausgewählt wird aus einem oder mehreren der Stoffe, bzw. Stoffgruppen: Carbonsäuren, Seifen, Metallseifen, Alkohole, mehrwertige Alkohole, wie Pentaerythrit, Neopentylglycol und Trimethylpropanol, Polyalkohole, wie Polypropylenglycol und Polyethylenglycol, organische Ester, wie Neopentyl-Glycol-Dibenoat, Silane, Siloxane, Siliconöle, organische Sulfone mit der Formel RSO_2R , organische Ketone ($R-(C=O)-R$), organische Nitrile (RCN), organische Sulfoxide (R_2SO_2), organische Amide ($R-(C=O)-NR'R$ oder $R-(S=O)-ONR'R$).

20 25

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das mit organischem Additiv belegte trockene Bariumsulfat einer Feinstmahlung, vorzugsweise mittels einer Prall- oder Strahlmühle unterworfen wird.
- 5 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Trocknung in einem Sprüh- oder Mahlrockner durchgeführt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Bariumsulfat durch Vermischen von BaCl_2 - oder $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung mit Na_2SO_4 -Lösung oder H_2SO_4 ausgefällt wird.
- 10 10. Verwendung des Bariumsulfats nach einem der Ansprüche 1 bis 3 zur Herstellung von Thermoplasten, Duroplasten und Elastomeren, in denen die Bariumsulfatteilchen dispergiert sind.
11. Verwendung des Bariumsulfats nach einem der Ansprüche 1 bis 3 zur Dispergierung in Kunststoffmassen zur Herstellung von Fasern, Beschichtungsstoffen, Klebstoffen, Folien, Filmträgern und dergleichen.